

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149670

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 C 9/04

1/12

29/151

31/04

// C 0 7 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

9280-4H

F I

技術表示箇所

Eliasson et al.

9159-4H

Z 7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平6-231439

(22) 出願日

平成6年(1994)9月27日

(31) 優先権主張番号 P 4 3 3 2 7 8 9 . 3

(32) 優先日 1993年9月27日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 593122664

エー ビー ビー リサーチ リミテッド

スイス国 チューリッヒ 11 アフォルタ

ーンシュトラッセ 52

(72) 発明者 パルドゥール エリアソン

スイス国 ビルメンシュトルフ チーレマ

ットヴェーク 5

(72) 発明者 エーリク キラー

スイス国 ヴェティンゲン ツェントラー

ルシュトラッセ 95

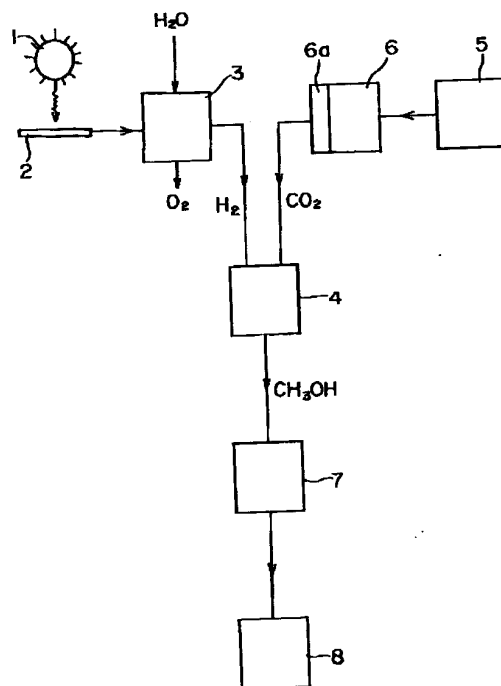
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水素からのエネルギーの貯蔵法

(57) 【要約】

【目的】 水素の運搬、貯蔵および取扱いが簡単な、二酸化炭素の全放出量を減少させるのに寄与する水素エネルギーの貯蔵法。

【構成】 水素と二酸化炭素との混合物は、反応器中でメタンおよび/またはメタノールに変換される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素エネルギーを貯蔵するための方法において、水素と二酸化炭素との混合物を反応器中でメタンおよび/またはメタノールに変換することを特徴とする、水素エネルギーの貯蔵法。

【請求項2】 化石燃料燃焼エネルギー発生装置の排ガスからの二酸化炭素を使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 太陽エネルギーまたは核エネルギーを使用しながら水または硫化水素から水素を取得する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 静電放電の場合に水蒸気または硫化水素から水素を取得する、請求項3に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エネルギーの貯蔵法に関連する。本発明は、殊に水素からのエネルギーの貯蔵法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】化石燃料燃焼過程の二酸化炭素放出量は、大気の組成の世界的規模の変化を生じ、かつ温室効果による重大な気象変化を生じうる程度に達している。1990年10月/11月にジュネーブで世界気候会議を準備した気候変動に関する政府間パネル委員会(IPCC-Kommission)の報告によれば、大気の二酸化炭素含量を安定化するためには二酸化炭素の放出量を直ちに60%減少させなければならないとのことである。

【0003】既に数年前に、水素を交通手段および固定施設のためのエネルギー担体として使用することが提案されたが、それというのも、水素の燃焼は完全に“清浄”に行われるからである。水素の製造の際の莫大なエネルギー消費を度外視しても、水素の運搬、貯蔵および取扱は重大な問題である。

【0004】これとは異なり、例えば交通手段または燃焼設備のための燃料として大量に販売することができる化合物への二酸化炭素の変換が考えられる。前記化合物とは、第一に、メタノールあるいはまたメタンである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明には、記載された問題を有しておらず、かつ二酸化炭素の全放出量を減少させるのに寄与する水素エネルギーを貯蔵するための方法を記載するという課題が課されている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明によれば、水素と二酸化炭素との混合物が反応器中でメタンおよび/またはメタノールに変換されることによって解決される。この場合、好ましくは、化石燃料燃焼エネルギー発生装置(fossil beheizter Energieerzeugungsanlagen)の排ガスからの二酸化炭素が使用される。

【0007】メタンおよび/またはメタノールは、本質的に

問題なく貯蔵され、かつ取り扱われる。周知のように水素は、通常の条件下ではガス状である。これとは異なり、メタノールは、大気圧および通常の条件下で液体である。水素に対する貯蔵体としてのメタノールのもう1つの利点は、メタノールが、液体水素よりも単位容積当たりほぼ2倍の高いエネルギー含量を有していることである。

【0008】水素エネルギーの変換は、確かに付加的に装置の費用と結び付けられているが、しかし、少なくとも環境面からは、このことから生じる利点は重要である：メタンまたはメタノールの燃焼は、確かに再度、温室効果ガス(Treibhausgas)の二酸化炭素を生じるが、しかし、別の燃焼工程、例えば化石燃料燃焼発電所の排ガスから二酸化炭素が得られ、その結果、二酸化炭素放出量は全体として減少する。

【0009】この場合、二酸化炭素と水素からメタンおよびメタノールは、出発物質の二酸化炭素および水素が熱反応器に供給され、該反応器中で、加圧しながら、かつ触媒の存在下にメタノールに変換されて製造される。もう1つの方法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4220865号明細書に記載されている。前記明細書の記載の場合、反応器中に二酸化炭素と水素または水素を含有する物質、例えば水蒸気との混合物が静電放電にさらされ、かつ前記のメタンおよびメタノールを生じる。

【0010】出発物質の水素は、今日普及している方法により、例えば電気分解によって製造することができ、この場合、エネルギー源としては、核エネルギーまたは再生可能エネルギー源(太陽、風、水力、バイオマス)を使用することができる。その上、水素は、静電放電を用いる硫化水素( $H_2S$ )の分解、熱分解、電気分解あるいはまたマイクロ波を用いる硫化水素の分解によって得ることができる。まさに最後に記載した方法は、比較的僅かな製造費用によって顕著である。こうして、例えばマイクロ波の使用の際には水素約2kWh/m<sup>3</sup>、電気分解の際には水素約5kWh/m<sup>3</sup>が必要とされる

(A.Z. bagautdinow他、“Proceedings of the 9th World Hydrogen Conference”、フランス、パリ、1992年、6月22～25日、第87～90頁を参照のこと)。硫化水素は、特定の化学的方法の場合に産業廃棄物として生じ、該硫化水素は、天然ガス処理産業の副産物でもある。更に、硫化水素からの水素の取得は、硫化水素の結合エネルギーが水の結合エネルギーよりも小さいという利点を有する。

【0011】本発明による方法は、以下に、図面に基づく実施例により詳説される。

【0012】本発明による方法の実施態様は図面中に略図的に図示されている。

## 【0013】

【実施例】図1によれば、太陽1の光線エネルギーは、太陽光発電装置(Solarstromanlage)2中で電気エネル

ギーに変換される。該電気エネルギーは、水電気分解装置3中で水を水素と酸素とに分解するために使用される。生じた酸素は、工業的目的またはその他の目的に供給される。水素は、反応器4中に到達する。ブロック5によって符号化された化石エネルギー（石炭、天然ガス、石油）は、発電所6中で電気エネルギーおよび/または熱エネルギーに変換される。発電所の排ガス浄化装置には、例えばABB Lummus Crest, 12141 Wickster, Houston, TX 77079-9570 アメリカ合衆国在、日付のない社報“CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas”中に記載され、かつ図示されているような二酸化炭素取得のための（公知の）装置6aが備えられている。取得された二酸化炭素は、同様に反応器4に供給される。

【0014】反応器4中では、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第4220865号明細書に記載された方法により、静電放電の影響下にメタノールが得られる。また、メタノール合成は、熱反応器中で圧力および高められた温度で、銅を基礎とする触媒の存在下に行うことができる。典型的な触媒は、例えばN. Kanoun他の刊行物、CATALYSIS LETTERS 第15巻、(1992年)第231〜235頁の“Catalytic properties of new Cu based catalysts containing Zr and/or V for methanol synthesis from a carbon dioxide and hydrogen mixture”中に記載されている。

【0015】この結果、取得されたメタノールは、タンク7に貯蔵され、かつ必要に応じて消費体(Verbraucher) 8、例えば車両、発電所等に供給することができる。

【0016】図2に図示された実施態様の場合、水素源として硫化水素が使用される。マイクロ波、電気放電、電気分解または熱分解によって、硫化水素は、公知方法により水素と硫黄とに分解することができる。前記方法の1つで処理する硫化水素分解装置は、図2中で符号3aにより示されている。水素とともに生じる硫黄は、別途使用され、これとは異なり水素は、反応器4中に到達する。その他の点では、構造および運転方法は、図1によるものに相応する。

【0017】図3には、水素エネルギー貯蔵本発明によ

る方法の第3の変法が略図的に図示され、この場合、二酸化炭素は、水素を有する物質、例えば水または硫化水素が反応器4aに供給され、該反応器中で、二酸化炭素と前記物質とからなる混合物が静電放電にさらされる。またこの場合、双方の変法とは異なり、水素が直接反応器4a中で得られ、二酸化炭素と反応する。前記方法および前記方法の実施に係わる装置は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4220865号明細書に記載され、かつ図示されており、本明細書の場合には、該ドイツ連邦共和国特許出願公開明細書に表現的に関連している。

【0018】こうして、全ての記載された変法の場合、太陽エネルギーは、メタノールの形で貯蔵される。更に、上記方法によれば、メタノールの代わりにメタンも反応器4中で得ることができる。たとえメタンは、貯蔵および取扱があまり簡単でないとしても、(液体化された)水素と比べれば、本質的に利点をもたらす(爆発しにくく、液化し易い)。

【0019】しかしまた、水素の準備は、別の方法によって、例えば夜間電流が供給される水素電気分解装置または硫化水素分解装置によっても行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、熱反応器を使用しながら太陽エネルギーから得られる水素エネルギーの貯蔵のための第1の変法を示し、この場合、水素源として水が使用される。

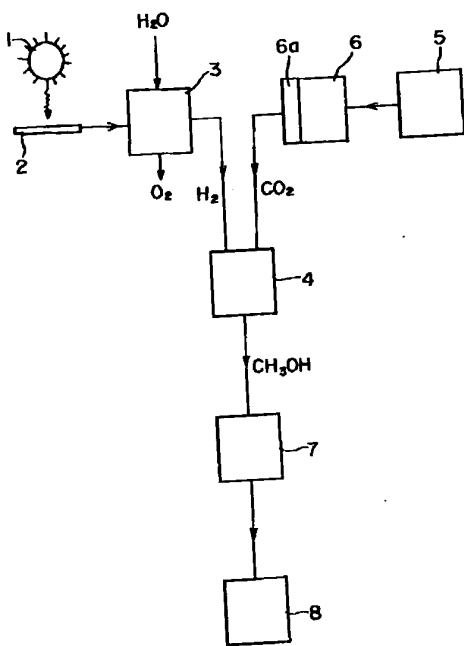
【図2】図2は、熱反応器を使用しながら太陽エネルギーから得られた水素エネルギーの貯蔵のための第2の変法を示し、この場合、水素源として硫化水素が使用される。

【図3】図3は、静電放出を使用しながら太陽エネルギー一源から得られた水素エネルギーの貯蔵のための第3の変法を示す。

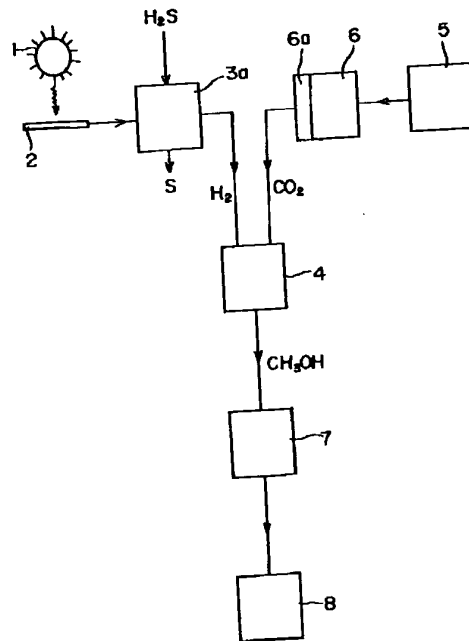
【符号の説明】

1 太陽、 2 太陽光発電装置、 3 水電気分解装置、 3a 硫化水素分解装置、 4、4a メタノール反応器、 5 化石エネルギー担体 6 火力発電所(Thermisches Kraftwerk)、 7 メタノール貯蔵器、 8 消費体

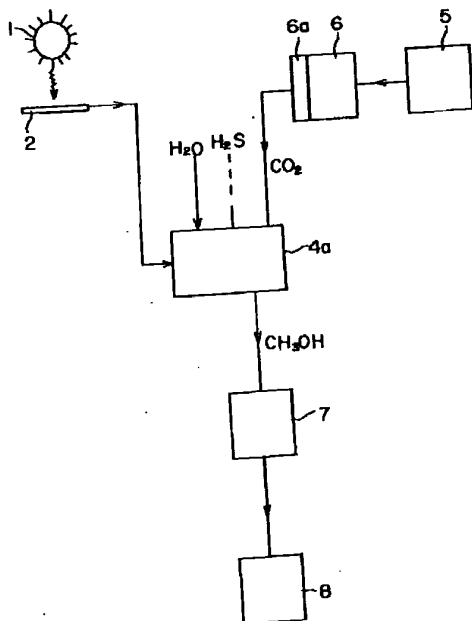
【図1】



【図2】



【図3】



(3) electrolyzer  
 (7) MeOH storage tank  
 (8) consumption object  
 (i.e. vehicles, plant)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149670  
(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C07C 9/04  
C07C 1/12  
C07C 29/151  
C07C 31/04  
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-231439 (71)Applicant : ABB RES LTD  
(22)Date of filing : 27.09.1994 (72)Inventor : ELIASSON BALDUR DR  
KILLER ERIC

(30)Priority  
Priority number : 93 4332789 Priority date : 27.09.1993 Priority country : DE

## (54) PROCESS FOR STORING ENERGY FROM HYDROGEN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To store hydrogen energy by converting a mixture of hydrogen and carbon dioxide in a reactor into methane and/or methanol.

CONSTITUTION: Methane and/or methanol are generated by exposing hydrogen obtained by the decomposition of water or hydrogen sulphide using solar or nuclear energy, carbon dioxide obtained from the waste gas from the fossil fuel combusting energy generator, or a substance containing hydrogen (such as a mixture with water vapor) to the static discharge. Since hydrogen is used as the transportation means and the energy support for the fixed equipment, the process for storing hydrogen energy allows easy transportation, storage and handling of hydrogen, and reduction of the total discharge amount of carbon dioxide.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method of storing energy. this invention relates to the method of storing the energy from hydrogen especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The carbon dioxide burst size of fossil fuel combustion process has reached the grade which produces change of the global scale of the composition of the atmosphere, and may produce the serious weather change by greenhouse effect. According to the report of the Intergovernmental Panel on Climatic Change committee (IPCC-Kommission) which prepared the World Climate Conference in Geneva in October, 1990 / November, in order to stabilize the atmospheric carbon dioxide content, it is a thing that the burst size of a carbon dioxide must be decreased 60% immediately.

[0003] It is because it, that is, combustion of hydrogen are completely performed purely although using hydrogen as energy support for a means of transportation and a fixed institution several years ago was already proposed. Even if it ignores the immense energy expenditure in the case of manufacture of hydrogen, conveyance of hydrogen, storage, and handling are serious problems.

[0004] Unlike this, conversion of a carbon dioxide to the compound which can be sold in large quantities as fuel for a means of transportation or a combustion facility can be considered. the aforementioned compound the first -- a methanol -- or it is methane again

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem that the method for storing the hydrogen energy which contributes to not having the indicated problem and decreasing all the burst sizes of a carbon dioxide is indicated is imposed on this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the aforementioned technical problem is solved by changing the mixture of hydrogen and a carbon dioxide into methane and/or a methanol in a reactor. In this case, the carbon dioxide from the exhaust gas of fossil fuel combustion energy generation equipment (fossil beheizter Energieerzeugungsanlagen) is used preferably.

[0007] methane -- and especially, a methanol is essentially stored satisfactory and is dealt with Hydrogen is gas-like under the usual conditions as everyone knows. Unlike this, a methanol is a liquid under atmospheric pressure and the usual conditions. Another advantage of the methanol as a storage object over hydrogen is that the methanol has the twice [ per unit capacity / about ] as many high energy content as this rather than liquid hydrogen.

[0008] Although conversion of hydrogen energy is additionally connected to the costs of equipment to be sure, however although surely combustion of a :methane or a methanol with the important advantage produced from this from an environmental side at least produces the carbon dioxide of greenhouse gas (Treibhausgas) again, a carbon dioxide is obtained from the exhaust gas of another combustion process, for example, fossil fuel combustion plant, consequently a carbon dioxide burst size decreases as a whole.

[0009] In this case, pressurizing a carbon dioxide and hydrogen to methane and a methanol in this reactor by supplying the carbon dioxide and hydrogen of a starting material to a thermal reactor, under existence of a catalyst, it is changed into a methanol and manufactured. Another method is indicated by the Federal Republic of Germany patent application public presentation No. 4220865 specification. In the publication of the aforementioned specification, the mixture of the matter which contains a carbon dioxide, hydrogen, or hydrogen

CO2  
Recy  
motiv.

...in a reactor, for example, a steam, is exposed to static discharge, and aforementioned methane and an aforementioned methanol are produced.

[0010] By the method which has spread today, the hydrogen of a starting material can be manufactured by electrolysis and nuclear energy or the source of renewable energy (the sun, a wind, hydraulic power, biomass) can be used for it as an energy source in this case. Moreover, hydrogen can be obtained by disassembly of disassembly of a hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) which uses static discharge, pyrolysis, electrolysis, or the hydrogen sulfide using microwave again. The method just indicated at the end is remarkable by comparatively slight manufacture costs. In this way, for example in the case of use of microwave, hydrogen about 5 kWh/m<sup>3</sup> is needed in the case of hydrogen about 2 kWh/m<sup>3</sup>, and electrolysis (A. refer to "Proceedings of the 9th World Hydrogen Conference" besides Z. bagautdinow, France, Paris, June 25, 1992, and the 8790th page). In the case of the specific chemical method, a hydrogen sulfide is produced as industrial waste, and; this hydrogen sulfide is also the by-product of natural gas processing industry. Furthermore, acquisition of the hydrogen from a hydrogen sulfide has the advantage that the binding energy of a hydrogen sulfide is smaller than the binding energy of water.

[0011] The method by this invention is explained in full detail below by the example based on a drawing.

[0012] The embodiment of the method by this invention is illustrated in schematic drawing in the drawing.

[0013]

[Example] According to drawing 1, the beam-of-light energy of the sun 1 is transformed into electrical energy in photovoltaics equipment (Solarstromanlage) 2. This electrical energy is used in order to disassemble water into hydrogen and oxygen in water electrolysis equipment 3. The produced oxygen is supplied to the industrial purpose or the other purposes. Hydrogen reaches into a reactor 4. The fossil energy (coal, natural gas, petroleum) encoded by block 5 is transformed into electrical energy and/or heat energy all over plant 6. In the exhaust gas purge of plant, they are ABB Lummus Crest, 12141 Wickester, Houston, and TX 77099-70. It has equipment (it is well-known) 6a for carbon dioxide acquisition which is indicated and illustrated in the company's organ magazine "CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas" without American \*\* and a date. The acquired carbon dioxide is similarly supplied to a reactor 4.

[0014] In a reactor 4, a methanol is obtained under the influence of static discharge by the method indicated by the Federal Republic of Germany patent application public presentation No. 4220865 specification, for example. Moreover, methanol syntheses are a pressure and the raised temperature in a thermal reactor, and can be performed to the bottom of existence of the catalyst on the basis of copper. A typical catalyst is a publication besides for example, N. Kanoun, and CATALYSIS LETTERS. The 15th volume, Page [ 235th ] "Catalytic (1992) properties of new Cu It is indicated in based catalysts containing Zr and/or V for methanol synthesis from a carbon dioxide and hydrogen mixture" Naka.

[0015] Consequently, the acquired methanol is stored in a tank 7, and can be supplied to the consumption object (Verbrauchern) 8, for example, vehicles, plant, etc. if needed.

[0016] In the case of the embodiment illustrated by drawing 2, a hydrogen sulfide is used as a source of hydrogen. A hydrogen sulfide can be disassembled into hydrogen and sulfur by the well-known method microwave, an electric discharge, electrolysis, or a pyrolysis. The hydrogen sulfide cracking unit processed by one of the aforementioned methods is shown by sign 3a in drawing 2. The sulfur produced with hydrogen is used separately and, unlike this, hydrogen reaches into a reactor 4. In respect of others, structure and an operating method \*\*\*\* in what is depended on drawing 1.

[0017] The 3rd strange method of the method by the hydrogen energy storage this invention is illustrated in schematic drawing by drawing 3, in this case, the matter with which a carbon dioxide has hydrogen, for example, water, and a hydrogen sulfide are supplied to reactor 4a, and the mixture which consists of a carbon dioxide and the aforementioned matter in this reactor is exposed to static discharge. Moreover, in this case, unlike both strange methods, hydrogen is obtained in direct reaction machine 4a, and reacts with a carbon dioxide. The equipment concerning operation of the aforementioned method and the aforementioned method is indicated and illustrated by the Federal Republic of Germany patent application public presentation No. 4220865 specification, and, in the case of this specification, is related in expression at this Federal Republic of Germany patent application public presentation specification.

[0018] In this way, in the case of all the indicated strange methods, solar energy is stored in the form of a methanol. Furthermore, according to the aforementioned method, methane can also be obtained in a reactor 4 instead of a methanol. If it will compare with hydrogen (liquidized) even if methane is not so simple for



storage and handling, an advantage will essentially be brought about (it is hard to explode and is easy to liquefy).  
[0019] However, preparations of hydrogen can be made again also by the hydrogen electrolysis equipment or the hydrogen-sulfide cracking unit to which current is supplied by the option night.

---

[Translation done.]